

SDOCID: <WO___9749490A1 1 :>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

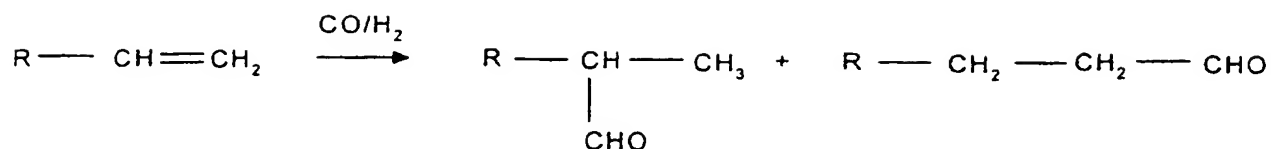
Beschreibung

Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden in Gegenwart dieses Katalysators

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung olefinischer Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart dieses Katalysators.

Aldehyde stellen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eine wichtige Gruppe organischer Verbindungen dar. Sie lassen sich, beispielsweise durch Aldolreaktion mit sich selbst oder einer anderen C-H aciden Verbindung (Methylenkomponente), in die entsprechenden Aldole oder nach Dehydratisierung des Aldols in die entsprechenden ungesättigten Kondensationsprodukte überführen. Ferner lassen sich Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidieren oder zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Durch Umsetzung von Aldehyden mit Ammoniak oder Aminen sind Imine oder Schiff'sche Basen zugänglich, die durch Umsetzung mit Wasserstoff die entsprechenden Amine ergeben.

Aldehyde erhält man in großtechnischem Maßstab durch die Hydroformylierung von olefinischen Verbindungen. Infolge der Reaktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bilden sich, wie die nachfolgende Reaktionsgleichung anhand eines endständigen Olefins schematisch belegt, Gemische von geradkettigen und verzweigten Aldehyden.



Diese Gemische fallen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in unterschiedlicher Zusammensetzung an. In vielen Fällen sind Gemische mit einem möglichst hohen Anteil geradkettiger Aldehyde und einem möglichst geringen Anteil verzweigter Aldehyde erwünscht. Neben den Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur übt der verwendete Hydroformylierungskatalysator einen entscheidenden Einfluß auf den Ablauf der Reaktion und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus.

Bei der Hydroformylierung von Olefinen haben sich als Hydroformylierungskatalysator Rhodium-Katalysatoren, die Phosphor enthaltende Liganden enthalten, besonders bewährt. Geeignete, Phosphor enthaltende Liganden sind Phosphane oder Phosphite. In der DE-PS 17 93 069 ist ein derartiges Hydroformylierungsverfahren beschrieben.

Von Nachteil ist jedoch, daß die Phosphite und insbesondere die Phosphane gegenüber Sauerstoff und Schwefel nicht stabil sind und selbst durch sehr geringe Mengen Sauerstoff und/oder Schwefel oxidiert werden. Dabei entstehen Phosphate, Thiophosphate, Phosphanoxide und/oder Phosphansulfide. Der Sauerstoff gelangt hauptsächlich über das als Ausgangsmaterial eingesetzte Olefin in der Reaktion, während der Schwefel in Form von schwefelhaltigen Verbindungen, beispielsweise als H_2S , über das Synthesegas der Umsetzung zugeführt wird.

Sauerstoff und/oder Schwefel wirken bereits in kleinsten Mengen schädlich, da üblicherweise der Katalysator nach erfolgter Hydroformylierung vom Reaktionsprodukt, beispielsweise durch Destillation, abgetrennt und in die Stufe

der Hydroformylierung wiedereingesetzt wird. Dort gelangt er wiederum mit dem aus dem Einsatzolefin entstammenden Sauerstoff und dem mit dem Synthesegas zugeführten Schwefel bzw. der schwefelhaltigen Verbindung in Kontakt. Als Folge hiervon werden weitere Anteile Phosphit oder Phosphan mit Sauerstoff und/oder Schwefel umgesetzt.

Die resultierenden Phosphinsäuren, Thiophosphate, Phosphanoxide und Phosphansulfide fungieren nicht mehr als komplexierender Ligand und sind somit nicht mehr katalytisch aktiv. Schwefelhaltige Verbindungen beeinträchtigen zudem häufig katalytische Prozesse und wirken als Katalysatorgifte.

Die gebildeten Phosphate, Thiophosphate, Phosphanoxide und Phosphansulfide sind in der Hydroformylierung unerwünscht und müssen daher abgetrennt werden. Ihre Abtrennung erweist sich ebenso wie die Aufarbeitung des Katalysators, respektive Rhodiums, als schwierig und erfordert einen hohen technischen Aufwand.

Die Phosphite sind zwar etwas weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und/oder Schwefel als die Phosphane. Im Gegensatz zu diesen sind sie jedoch empfindlich gegenüber Wasser und hydrolysieren auch unter dem Einfluß geringer bis sehr geringer Mengen Feuchtigkeit. Kleine Mengen Wasser gelangen über das eingesetzte Olefin und das Synthesegas in der Reaktion. Durch die Rückführung des die Phosphite enthaltenden Katalysators kommen sie immer wieder mit dem aus dem Olefin und Synthesegas entstammenden Wasser zusammen, was zur Folge hat, daß die Hydrolyse fortschreitet und immer mehr Phosphit hydrolytisch gespalten wird. Die Hydrolyseprodukte der Phosphite wirken nicht mehr komplexierend und sind auch nicht mehr katalytisch wirksam.

In Hinblick auf die mit dem Einsatz von Phosphiten und Phosphanen beschriebenen Nachteile besteht ein Bedarf, einen Katalysator bereitzustellen, der diese Nachteile nicht aufweist und demzufolge gegenüber Sauerstoff und/oder Schwefel unempfindlich ist und zudem durch Hydrolyse auch nicht abgebaut wird.

Der Katalysator soll ferner eine ausreichende Hydroformylierungsaktivität aufweisen und sich zudem nach Gebrauch ohne nennenswerten Verlust an Hydroformylierungsaktivität wieder in die Stufe der Hydroformylierung einsetzen lassen. Weiterhin soll der Katalysator auch einer thermischen Belastung, die nicht unter den Bedingungen der Hydroformylierung erfolgt, widerstehen, ohne Schaden zu nehmen. Dies ist beispielsweise unter den Bedingungen einer Destillation der Fall, wo eine, durch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bedingte, Stabilisierung der in der Hydroformylierung gebildeten komplexierten Metallcarbonyle respektive Hydridometallcarbonyle, die vermutlich den eigentlich aktiven Katalysator bilden, nicht mehr stattfindet.

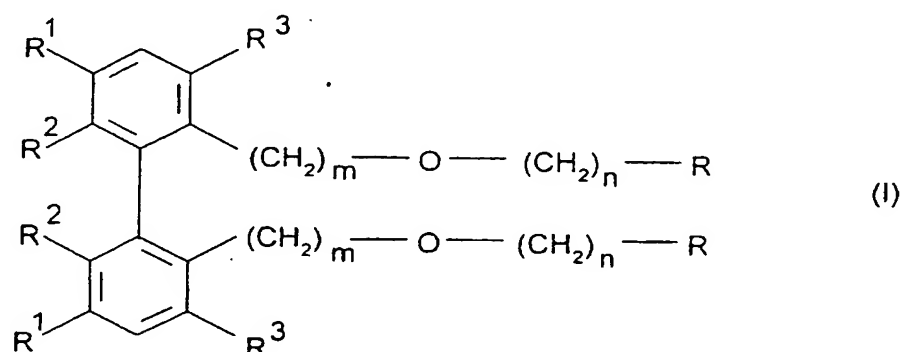
In diesem Zusammenhang sei darauf aufmerksam gemacht, daß das anfallende Hydroformylierungsgemisch zunächst üblicherweise in zwei Stufen entspannt wird, wobei überschüssiges Synthesegas abgetrennt und der Hydroformylierung, gegebenenfalls nach Rekompensation, wieder zugeleitet wird.

Das vom Synthesegas befreite Reaktionsprodukt gelangt in eine mehrstufige Destillation, in der das Wertprodukt vom Höhersieder enthaltenden Destillationsrückstand abgetrennt und nachfolgend fraktioniert destilliert wird. Dabei verbleibt der Hydroformylierungskatalysator im Destillationsrückstand. Infolge der thermischen Belastung kann der Hydroformylierungskatalysator, beispielsweise durch Zersetzung oder Abscheidung kolloidalen Metalls, deaktiviert werden. Ein derart deaktivierter Katalysator ist für einen Wiedereinsatz jedoch nicht mehr geeignet.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, daß ein Katalysator auch den Bedingungen einer Destillation ohne nennenswerte Einbuße an Hydroformylierungsaktivität und auch Hydroformylierungsselektivität widersteht und sich, beispielsweise als Katalysator enthaltender Destillationsrückstand, mit Erfolg wieder in die Stufe der Hydroformylierung einsetzen läßt.

Darüber hinaus soll der Katalysator ohne großen technischen Aufwand herzustellen sein, und bei seiner Herstellung sollen vergleichsweise gut zugängliche Ausgangsstoffe Verwendung finden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Katalysator enthaltend Rhodium und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 unter Einschluß der jeweils mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome einen Ring mit 6 Kohlenstoffatomen bilden, m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 und $(m+n)$ gleich 1 oder 2 ist, und R für einen unsubstituierten oder durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Amino- oder Dialkylamino-Gruppe mit insgesamt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest steht.

Bei den Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um einen 2,2'-Bisarylrest enthaltenden Bisether. Diese Verbindungen sowie ihre Herstellung sind Gegenstand einer am gleichen Tag wie die vorliegende Patentanmeldung eingereichten deutschen Patentanmeldung (Aktenzeichen 19 625 167.2).

Die den 2,2'-Bisarylrest enthaltenden Bisether sind sowohl gegenüber Sauerstoff als auch Schwefel beständig. Ferner sind sie auch unter den Bedingungen der

Hydroformylierung nicht hydrolysierbar. Sie übertragen diese vorteilhaften Eigenschaften auch auf den erfindungsgemäßen, Rhodium und eine Verbindung der Formel (I) enthaltenden Katalysator.

Es ist als überraschend anzusehen, daß der erfindungsgemäße Katalysator eine mit reinem Rhodium, vergleichbare Hydroformylierungsaktivität und Hydroformylierungsselektivität besitzt, da Liganden enthaltende Rhodiumkatalysatoren üblicherweise eine gegenüber reinem Rhodium deutlich verringerte Hydroformylierungsaktivität und veränderte Hydroformylierungsselektivität aufweisen.

Die Hydroformylierungsselektivität drückt sich unter anderem auch darin aus in welchem Verhältnis n-Aldehyde und i-Aldehyde gebildet werden und in welchem Umfange eine, beispielsweise unter Wanderung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ablaufende, Isomerisierung der olefinischen Verbindungen stattfindet.

Die vergleichsweise hohe thermische Belastbarkeit der, beispielsweise in der DE-PS 17 93 063 beschriebenen, Rhodiumkomplexbkatalysatoren geht auf die ausgeprägte Fähigkeit der verwendeten Phospite und Phosphane zurück, mit Rhodium stabile Komplexe zu bilden. Hierbei fungiert der dreiwertige Phosphor gegenüber Rhodium als Koordinationspartner.

In Hinblick hierauf ist es ferner überraschend, daß der erfindungsgemäße Katalysator ebenfalls eine hohe thermische Belastbarkeit besitzt, obwohl die Verbindung der Formel (I) keinen dreiwertigen Phosphor enthält. Die außergewöhnliche hohe thermische Belastbarkeit zeigt sich darin, daß das bei der Hydroformylierung anfallende Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann und der im Destillationsrückstand verbleibende Katalysator dabei nicht zersetzt oder deaktiviert wird, sondern sich wieder in die Hydroformylierungsreaktion einsetzen läßt.

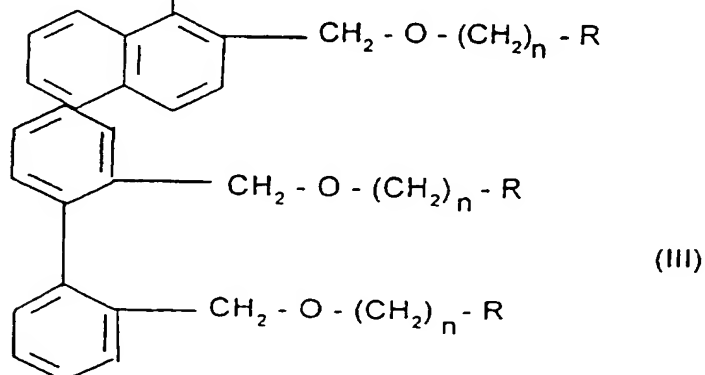
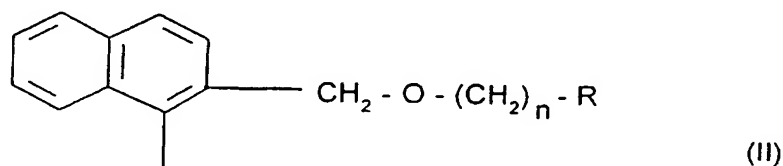
Gegenüber einem nichtkomplexierten Katalysator, der lediglich Rhodium ohne einen Liganden enthält, weist der erfindungsgemäße Katalysator eine signifikante Steigerung der Stabilität auf, wie aus den unter Verwendung von unmodifiziertem reinen Rhodium (Rhodium ohne Ligand) als Hydroformylierungskatalysator durchgeführten Vergleichsbeispielen hervorgeht.

Der Katalysator enthält Rhodium und insbesondere eine Verbindung der Formel (I), worin R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 unter Einschluß der jeweils mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome einen Ring mit 6 Kohlenstoffatomen bilden.

In der Verbindung der Formel (I) ist insbesondere $m = 1$ und $n = 0$ oder $m = 1$ und $n = 1$.

In der Verbindung der Formel (I) steht R üblicherweise für einen unsubstituierten oder einen durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, insbesondere für einen unsubstituierten oder durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest, bevorzugt für einen Phenylrest.

Von besonderem Interesse sind Katalysatoren, in denen die Verbindung der allgemeinen Formel (I) der Formel (II) oder (III)



entspricht. In der Verbindung der Formel (II) bilden R^1 und R^2 jeweils unter Einschluß der mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome des jeweiligen Benzolringes einen Ring, wobei ein in 2,2'-Position substituiertes 1,1-Binaphthyl entsteht, während in Formel (III) R^1 und R^2 für Wasserstoff stehen. R^3 ist sowohl in Formel (II) als auch in Formel (III) Wasserstoff.

Der Katalysator läßt sich auf einfache Weise herstellen, indem man Rhodium, beispielsweise in Form eines Salzes, mit der Verbindung der Formel (I) zusammenbringt. Besonders günstig ist es, das Rhodium in Form eines in einem organischen Lösungsmittel löslichen Salzes, beispielsweise als Rhodiumsalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise als Rhodiumacetat, Rhodiumbutyrat, Rhodium-2-ethylhexanoat oder Rhodiumacetylacetonat einzusetzen und gemeinsam mit der Verbindung der Formel (I) in einem organischen Lösungsmittel zu lösen. Man kann auch das Rhodiumsalz zuerst lösen und anschließend die Verbindung der Formel (I) zusetzen oder umgekehrt zunächst die Verbindung der Formel (I) lösen und nachfolgend das Rhodiumsalz zusetzen.

Das hierbei verwendete Lösungsmittel sollte unter den Bedingungen der Hydroformylierung inert sein. Beispiele für ein derartiges Lösungsmittel sind Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Gemische isomerer Xylole, Ethylbenzol, Mesitylen oder arteigene Reaktionsprodukte, die mit dem Katalysator rezirkuliert werden.

Es ist allerdings auch möglich, das bei der Hydroformylierung entstehende Reaktionsprodukt als Lösungsmittel zu verwenden.

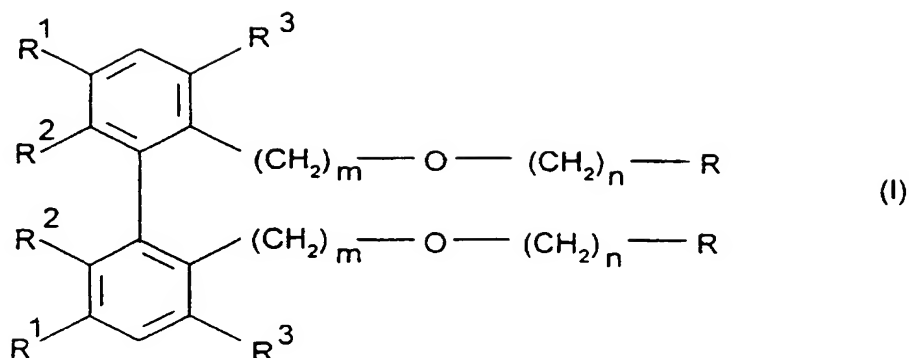
Man kann den Rhodium und die Verbindung der Formel (I) enthaltenden Katalysator direkt, daß heißt ohne eine zusätzliche Behandlung, in die Hydroformylierung einsetzen.

Es ist allerdings auch möglich, den Rhodium und die Verbindung der Formel (I) enthaltenden Katalysator zunächst einer Vorbehandlung in Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Druck und gegebenenfalls erhöhter Temperatur zu unterziehen und mittels dieser Präformierung die eigentlich aktive Katalysatorspecies herzustellen. Die Bedingungen für die Präformierung entsprechen üblicherweise den Bedingungen einer Hydroformylierung.

Der Katalysator enthält üblicherweise Rhodium und die Verbindung der Formel (I) im Molverhältnis 1:1 bis 1:1000, insbesondere 1:1 bis 1:50, bevorzugt 1:2 bis 1:20.

Falls ein größerer Überschuß an Verbindung der Formel (I) gewünscht wird, kann der Katalysator Rhodium und die Verbindung der Formel (I) im Molverhältnis 1:1000 bis 1:5000, insbesondere 1:1000 bis 1:2000 enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine olefinische Verbindung mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Rhodium und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 , R^2 , R^3 , m , n und R die voranstehend erläuterte Bedeutung haben, enthaltenden Katalysator mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Druck von 10 bis 500 bar und einer Temperatur von 90 bis 150°C umsetzt.

Die Umsetzung kann in Anwesenheit oder Abwesenheit eines unter den Bedingungen der Hydroformylierung inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Gemische isomerer Xylole, Ethylbenzol, Mesitylen oder arteigene Reaktionsprodukte, die mit dem Katalysator rezirkuliert werden. Es lassen sich auch Mischungen dieser Lösungsmittel verwenden.

Als Lösungsmittel eignet sich üblicherweise auch das bei der Hydroformylierung gebildete Reaktionsprodukt.

Die olefinische Verbindung kann eine oder mehr als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung kann endständig oder innenständig angeordnet sein. Bevorzugt sind olefinische Verbindungen mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Beispiele für α -olefinische Verbindungen (mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) sind Alkene, Alkylalkenoate, Alkenylalkanoate, Alkenylalkylether und Alkenole, insbesondere solche mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien als α -olefinische Verbindungen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octadecen, 2-Äthyl-1-hexen, Styrol, 3-Phenyl-1-propen, Allylchlorid, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 3-Cyclohexyl-1-buten, Allylalkohol, Hex-1-en-4-ol, Oct-1-en-4-ol, Vinylacetat, Allylacetat, 3-Butenylacetat, Vinylpropionat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Methylmethacrylat, Vinylcyclohexen, 3-Butenylacetat, Vinylethyläther, Vinylmethylether, Allylethylether, n-Propyl-7-octenoat, 3-Butensäure, 7-Octensäure, 3-Butennitril, 5-Hexenamid genannt.

Als Beispiele weiterer geeigneter olefinischer Verbindungen seien Buten-2, Diisobutylen, Tripropylen, Octol oder Dimersol (Dimerisierungsprodukte von Butenen), Tetrapropylen, Cyclohexen, Cyclopenten, Dicyclopentadien, acyclische, cyclische oder bicyclische Terpene, wie Myrcen, Limonen und Pinen erwähnt.

Man setzt den zuvor beschriebenen Rhodium und die Verbindung der Formel (I) enthaltenden Katalysator üblicherweise in einer Menge von 2×10^{-6} bis 5×10^{-2} , insbesondere 5×10^{-6} bis 5×10^{-3} , bevorzugt 1×10^{-5} bis 1×10^{-4} Mol Rhodium pro Mol olefinischer Verbindung ein.

Die Rhodiummenge hängt auch von der Art der zu hydroformylierenden olefinischen Verbindung ab. In einigen Fällen kann es genügen, den Katalysator in einer Menge von 1×10^{-6} Mol Rhodium pro Mol olefinischer Verbindung oder weniger einzusetzen. Obgleich solch niedrige Katalysatorkonzentrationen möglich sind, können sie sich im Einzelfall als nicht besonders zweckmäßig erweisen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering und daher nicht wirtschaftlich genug sein kann. Die obere Katalysatorkonzentration kann bis 1×10^{-1} Mol Rhodium pro Mol olefinische Verbindung betragen. Durch vergleichsweise hohe Rhodiumkonzentrationen ergeben sich allerdings keine

besonderen Vorteile. Deshalb wird die Obergrenze durch die hohen Kosten des Rhodiums festgelegt.

Man führt die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid kann in weiten Grenzen gewählt werden und liegt üblicherweise bei 1:10 bis 10:1, insbesondere 5:1 bis 1:5, bevorzugt 2:1 bis 1:2.

Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn man Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Molverhältnis 1:1 oder annähernd 1:1 einsetzt.

In einer Vielzahl von Fällen hat es sich als nützlich erweisen, die Umsetzung bei einem Druck von 20 bis 400, insbesondere 100 bis 250 bar durchzuführen.

Für viele Fälle reicht es aus, die Umsetzung bei einer Temperatur von 100 bis 150, insbesondere 110 bis 130°C durchzuführen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Reaktionsbedingungen, insbesondere Rhodiumkonzentration, Druck und Temperatur auch von der Art der zu hydroformylierenden olefinischen Verbindung abhängen. Vergleichsweise reaktive olefinische Verbindungen erfordern geringe Rhodiumkonzentrationen, niedrige Drücke und niedrige Temperaturen. Hingegen benötigt die Umsetzung relativ reaktionsträger olefinischer Verbindungen größere Rhodiumkonzentrationen, höhere Drücke und höhere Temperaturen.

Das Verfahren läßt sich mit besonders gutem Erfolg ausführen, wenn man eine α -olefinische Verbindung einsetzt. Es lassen sich jedoch auch andere olefinische Verbindungen mit innenständigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit guten Ergebnissen umsetzen.

Das Hydroformylierungsgemisch wird nach Abschluß der Umsetzung durch Druckentspannung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff befreit und

anschließend destilliert, wobei üblicherweise das die Aldehyde enthaltende Wertprodukt über Kopf abdestilliert wird. Der Rhodium und die Verbindung der Formel (I) enthaltende Katalysator verbleibt im Destillationsrückstand und kann in dieser Form wieder in die Hydroformylierungsreaktion eingesetzt werden.

Wird der Katalysator mehrfach auf diese Weise rezirkuliert, so kann es zu einem Anstieg von Höhersiedern kommen, die sich im jeweiligen Destillationsrückstand ansammeln und mit dem Katalysator in die Hydroformylierung zurückgeführt werden.

Diese Höhersieder lassen sich jedoch durch eine Destillation unter verschärften Bedingungen, beispielsweise durch eine Flash-Destillation in einem Fallfilmverdampfer, weitgehend abtrennen, ohne daß der Katalysator hierdurch Schaden nimmt.

Eine derartige Abtrennung von Höhersiedern kann in vorteilhafter Weise einen signifikanten Anstieg der Aktivität des zurückgeführten Katalysator herbeiführen. Auf diese Weise läßt sich der Katalysator mehrfach mit Erfolg in die Hydroformylierungsreaktion wiedereinssetzen. Hierbei ist noch hervorzuheben, daß die Rhodiumverluste trotz wiederholter Rückgewinnung und mehrfachen Wiedereinsatzes des Katalysators kaum meßbar, respektive sehr gering, sind.

Nach einer besonderen Verfahrensvariante kann man folgendermaßen arbeiten. Man befreit das nach Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff erhaltene Reaktionsprodukt in einer ersten Destillationsstufe von den niedrigsiedenden Bestandteilen und in einer zweiten Destillationsstufe unter verschärften Destillationsbedingungen von höhersiedenden Dickölen und führt das in der zweiten Destillationsstufe anfallende, den Katalysator enthaltende Sumpfprodukt, in die Umsetzung der olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zurück.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich kontinuierlich oder diskontinuierlich, insbesondere kontinuierlich durchführen.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die Erfindung näher, ohne sie zu beschränken.

Experimenteller Teil

Herstellung des Katalysators

Der Katalysator wird aus 0,073 mmol Rhodium und 0,73 mmol 2,2'-Bis-(phenoxymethyl)-1,1'-binaphthyl als Ligand, entsprechend einem Molverhältnis Rh:Ligand von 1:10 - wie nachfolgend bei der Hydroformylierung von Propylen in Beispiel 1 beschrieben - in situ hergestellt.

Die Herstellung von 2,2'-Bis-(phenoxymethyl)-1,1'-binaphthyl ist in der zuvor bereits erwähnten am gleichen Tag wie die vorliegende Patentanmeldung eingereichten deutschen Patentanmeldung (Aktenzeichen 19 625 167.2) beschrieben.

Die dem 2,2'-Bis-(phenoxymethyl)-1,1'-binaphthyl zugrundeliegende Formel ist der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik Ligand zu entnehmen.

Beispiel 1

a) Hydroformylierung von Propylen

In einem Rührautoklav (Volumen: 5 Liter) werden 400 g Toluol, 0,073 mmol Rhodium in Form von 1,48 ml einer 5052,3 mg Rh/Liter enthaltenden Toluollösung und 0,73 mmol (0,34 g) 2,2'-Bis-(phenoxymethyl)-1,1'-binaphthyl

als Ligand vorgelegt. Der Autoklav wird gründlich mit Stickstoff und Synthesegas gespült und es wird unter Zugabe von Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) ein Druck von 100 bar eingestellt.

Anschließend wird unter Rühren eine Temperatur von 130°C eingestellt und der Druck unter Zugabe von Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) auf 270 bar erhöht. Nun werden innerhalb von 1 bis 2 Stunden 1500 g Propylen eingepumpt und bei 130°C und 270 bar umgesetzt. Die Umsetzung verläuft exotherm.

Die Steuerung der Reaktionstemperatur erfolgt durch Kühlung des Autoklaven mittels eines Gebläses und durch die Einpumpgeschwindigkeit des Propylens. Nach Beendigung des Einpumpens läßt man noch nachreagieren. Die gesamte Reaktionszeit (Einpumpzeit + Nachreaktionsdauer) ist der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik Zeit zu entnehmen.

Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine Kühlfalle auf 2 bis 5 bar entspannt. In der Kühlfalle befinden sich 6 g flüssiges Produkt.

Mit dem Restdruck wird der Inhalt des Autoklaven über ein Tauchrohr in einen 6 l Glaskolben überführt und gewogen (2763 g). Aus der Gewichtszunahme der vereinigten flüssigen Produkte errechnet sich ein Propylen-Umsatz von 92 %. Das Verhältnis n-Butanal:i-Butanal beträgt, gaschromatographisch bestimmt, 52:48.

b) Rückgewinnung des Katalysators

Man überführt das Hydroformylierungsprodukt unter N_2 -Schutz in einem Rotationsverdampfer und destilliert die Aldehyde (n-Butanal und i-Butanal) zunächst bei 80°C und gegen Ende bei 100°C unter einem Wasserstrahlvakuum, das zunächst 100 mbar und gegen Ende der Destillation 25 mbar beträgt, ab.

Zur Vervollständigung der Abtrennung wird bei 100°C und vollem Wasserstrahlvakuum noch 15 Minuten destilliert.

Die Gesamtdauer der Destillation beträgt 2,5 Stunden.

Das in Beispiel 1 anfallende Hydroformylierungsprodukt ergibt 47,9 g eines den Katalysator (Rhodium + Liganden) enthaltenden Rückstandes.

Beispiele 2 bis 8

a) Hydroformylierung von Propylen unter Rückführung (Wiedereinsatz) des Katalysators

Der den Katalysator enthaltende Rückstand wird jeweils mit soviel Butyraldestillat aufgenommen, daß die Gesamtmenge etwa 400 g beträgt und somit im Autoklaven (Volumen: 5 Liter) jeweils den gleichen Füllstand ergibt, und wird mit N₂-Überdruck erneut in den Autoklaven überführt.

In den in Beispiel 1 verwendeten Rührautoklaven werden etwa 400 g Produkt (Katalysator enthaltender Rückstand + Butyraldehydestillat) vorgelegt. Der Autoklav wird gründlich mit Stickstoff und Synthesegas gespült und es wird unter Zugabe von Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) ein Druck von 100 bar eingestellt.

Anschließend wird unter Rühren eine Temperatur von 130°C eingestellt und der Druck unter Zugabe von Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) auf 270 bar erhöht. Nun werden innerhalb von 1 bis 2 Stunden 1500 g Propylen eingepumpt und bei 130°C und 270 bar umgesetzt. Der Umsetzung verläuft exotherm.

Die Steuerung der Reaktionstemperatur erfolgt durch Kühlung des Autoklaven mittels eines Gebläses und durch die Einpumpgeschwindigkeit des Propylens. Nach Beendigung des Einpumpens läßt man noch nachreagieren. Die gesamte Reaktionszeit (Einpumpzeit + Nachreaktionsdauer) ist der nachfolgende Tabelle unter der Rubrik Zeit zu entnehmen.

Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine Kühlfalle auf 2 bis 5 bar entspannt. In der Kühlfalle fällt stets eine kleine Menge Produkt an. Mit dem Restdruck wird der Inhalt des Autoklaven über ein Tauchrohr in einen 6 l Glaskolben überführt und gewogen.

Aus der Gewichtszunahme der vereinigten flüssigen Produkte errechnet sich der in der nachfolgende Tabelle angegebene Propylen-Umsatz (siehe Rubrik Umsatz). Das Verhältnis n-Butanal:i-Butanal beträgt, gaschromatographisch bestimmt, jeweils 52:48.

b) Rückgewinnung des Katalysators

Man überführt das in den Beispielen 2 bis 7 gewonnene Hydroformylierungsprodukt in einen Rotationsverdampfer und destilliert die Aldehyde (n-Butanal und i-Butanal) zunächst bei 80°C und gegen Ende bei 100°C und einem Wasserstrahlvakuum, das zunächst 100 mbar und gegen Ende der Destillation 25 mbar beträgt ab.

Zur Vervollständigung der Abtrennung wird bei 100°C und vollem Wasserstrahlvakuum noch 15 Minuten destilliert. Der jeweils erhaltene Rückstand wird als Katalysator in das jeweils nachfolgende Beispiel eingesetzt. Das in Beispiel 2 anfallende Hydroformylierungsprodukt ergibt 151 g Rückstand und wird in Beispiel 3 (2. Wiedereinsatz) eingesetzt, das in Beispiel 3 anfallende Hydroformylierungsprodukt liefert 253 g Rückstand und wird in Beispiel 4 (3. Wiedereinsatz) eingesetzt und das in Beispiel 4 anfallende Hydroformylierungsprodukt 351 g Rückstand und wird in Beispiel 5 (4. Wiedereinsatz) als Katalysator (Rhodium und Ligand) eingesetzt.

Bei 4. Wiedereinsatz des Rückstandes von 351 g führt die Umsetzung zu einem deutlichen Rückgang auf 45 %. Zur Abtrennung der Höhsieder wird das in Beispiel 5 (4. Wiedereinsatz) erhaltene Hydroformylierungsprodukt einer Film-Verdampfung bei 160°C Manteltemperatur und 100 mbar unterworfen. Hierbei

reduziert sich die den Katalysator enthaltende Rückstandsmenge auf 187 g. Danach wird in Beispiel 6 (5. Wiedereinsatz) ein Umsatz von 94 % erreicht. Die Dicköle wirken offensichtlich desaktivierend auf den Katalysator.

Nach Beispiel 7 (6. Wiedereinsatz) muß erneut höhersiedendes Dicköl mittels Film-Verdampfung bei 160°C Manteltemperatur und 100 mbar abgetrennt werden.

Danach liefert der den Katalysator (Rhodium und Ligand) enthaltende auf 137 g reduzierte Rückstand in Beispiel 8 (7. Wiedereinsatz) erneut 94 % Umsatz.

Diese Ergebnisse belegen die sehr hohe Stabilität und zugleich sehr hohe Aktivität des Katalysators.

Vergleichsbeispiel 1

a) Hydroformylierung von Propylen mit Rhodium ohne Ligand

In einem Rührautoklav (Volumen: 5 Liter) werden - wie in Beispiel 1 angegeben - 400 g Toluol und 0,073 mmol Rhodium in Form von 1,48 ml einer 5052,3 mg Rh/Liter enthaltenden Toluollösung, jedoch kein Ligand vorgelegt.

Anschließend führt man die Umsetzung von Propylen entsprechend Beispiel 1 bei 130°C und 270 bar durch. Aus der Gewichtszunahme der vereinigten flüssigen Produkte (Produkt in der Kühlfalle + Inhalt des Autoklaven) errechnet sich ein Propylen-Umsatz von 93 % (siehe auch nachfolgende Tabelle)

b) Rückgewinnung des Rhodiums

Man arbeitet das Hydroformylierungsgemisch wie unter Beispiel 1b) beschrieben auf und erhält 87,1 g eines Rhodium enthaltenden Rückstandes, der in Vergleichsbeispiel 2 (1. Wiedereinsatz) eingesetzt wird.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

a) Hydroformylierung von Propylen unter Rückführung (Wiedereinsatz) des Rhodiums

Der das Rhodium enthaltende Rückstand wird jeweils mit soviel Butyr-aldehydestillat aufgenommen, daß die Gesamtmenge etwa 400 g beträgt und somit im Autoklaven (Volumen: 5 Liter) jeweils den gleichen Füllstand ergibt, und wird mit N_2 -Überdruck erneut in den Autoklaven überführt. Anschließend arbeitet man wie in Beispielen 2 bis 8 beschrieben und führt die Umsetzung von Propylen bei 130°C und 270 bar durch. Die gesamte Reaktionszeit (Einpumpzeit + Nachreaktionsdauer) ist der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik Zeit zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2 ergibt einen Umsatz von 88 %, Vergleichsbeispiel 3 (2. Wiedereinsatz) zeigt hingegen einen starken Umsatzrückgang auf 39 % und Vergleichsbeispiel 4 (3. Wiedereinsatz) belegt, daß überhaupt kein Propylen mehr umgesetzt wird.

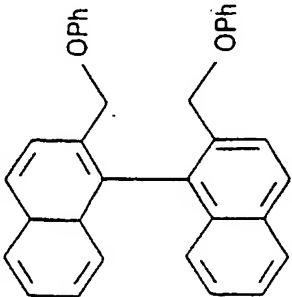
Da Rhodium mit über 90 % zurückgewonnen wird, ist die Desaktivierung auf das Fehlen des Liganden zurückzuführen.

b) Rückgewinnung des Rhodiums

Man überführt das in den Vergleichsbeispielen 2 und 3 gewonnene Hydroformylierungsprodukt in einen Rotationsverdampfer und destilliert die Aldehyde (n-Butanal und i-Butanal), wie in Beispielen 2 bis 8 unter b) Rückgewinnung des Katalysators beschrieben, ab. Das in Vergleichsbeispiel 2 anfallende Hydroformylierungsprodukt ergibt 293 g Rhodium enthaltenden Rückstand, der in Vergleichsbeispiel 3 (2. Wiedereinsatz) eingesetzt wird, und das in Vergleichsbeispiel 3 anfallende Hydroformylierungsprodukt liefert 273 g Rhodium enthaltenden Rückstand, der in Vergleichsbeispiel 4 (3. Wiedereinsatz) eingesetzt wird.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4 sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle : Hydroformylierung von Propylen mit Rhodium(2,2'-Bis(phenoxymethyl)-1,1'-binaphthyl und Rhodium (ohne Ligand) bei 270 bar H_2/CO , 130°C, 5 ppm Rh bezogen auf Propylen ($\approx 2,045 \times 10^{-6}$ Mol Rh/Mol Propylen)

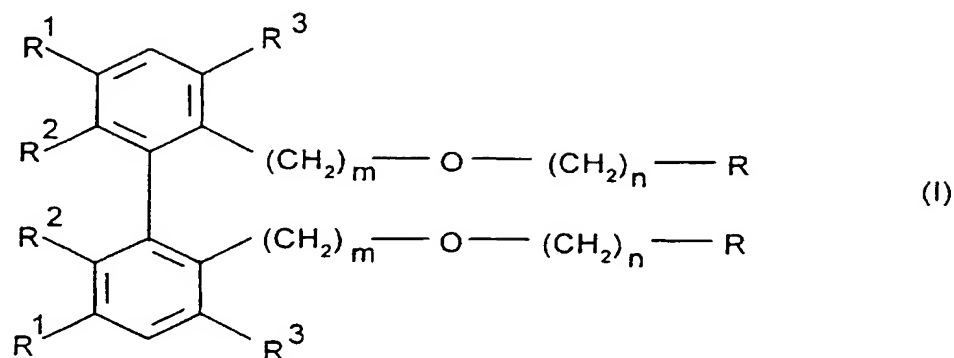
Ligand	Anzahl der Wiedereinsätze	Molverhältnis Rh/Ligand = 1:10		Rh unmodifiziert (ohne Ligand)	
		Beispiele 1 bis 8		Vergleichsbeispiele 1 bis 4	
		Umsatz (%)	Zeit (Stunden)	Umsatz (%)	Zeit (Stunden)
	0	92	3,3	93	3,0
	1	88	3,1	88	2,8
	2	94	3,3	39	3,8
	3	89	3,8	0	3,5
	4	45*	2,8		
	5	94	3,7		
	6	92*	4,1		
	7	94	3,8		
n/i-Verhältnis**		52/48		52/48	
Rh-Rückgewinnung		100		93	

* Abtrennung der Hochsieder (Aldole, Carbonsäuren) durch Film-Verdampfung (160°C Manteltemperatur und 100 mbar)

** Verhältnis von n-Butanal : i-Butanal bestimmt durch gaschromatographische Analyse

Patentansprüche

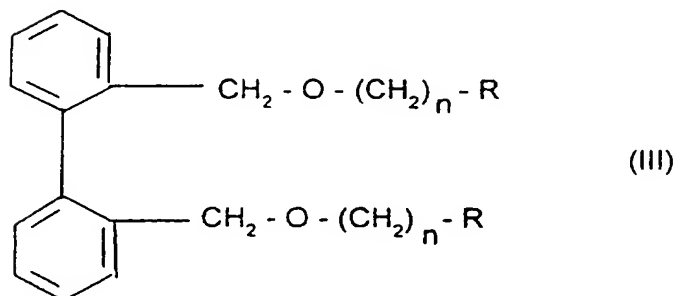
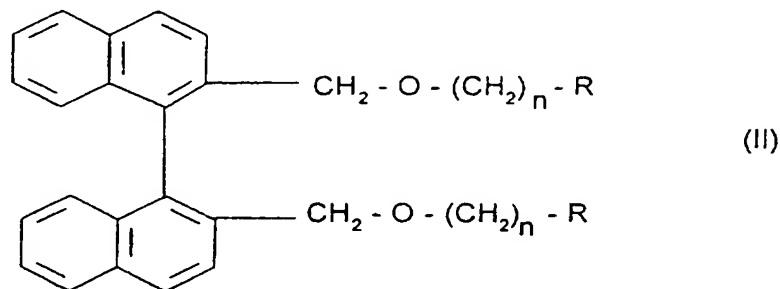
1. Katalysator enthaltend Rhodium und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 unter Einschluß der jeweils mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome einen Ring mit 6 Kohlenstoffatomen bilden, m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 und $(m+n)$ gleich 1 oder 2 ist, und R für einen unsubstituierten oder durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe mit insgesamt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest steht.

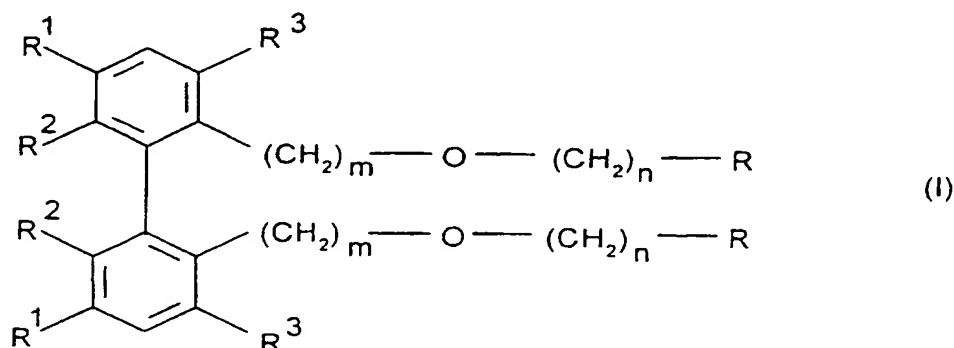
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 unter Einschluß der jeweils mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome einen Ring mit 6 Kohlenstoffatomen bilden.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $m = 1$ und $n = 0$ oder $m = 1$ und $n = 1$ ist.

4. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen unsubstituierten oder einen durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest steht.
5. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen unsubstituierten oder einen durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten Phenylrest steht.
6. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen Phenylrest steht.
7. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) der Formel (II) oder (III)



entspricht, worin n und R die vorstehend genannte Bedeutung besitzen.

8. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er Rhodium und die Verbindung der Formel (I) im Molverhältnis 1:1 bis 1:1000 enthält.
9. Katalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er Rhodium und die Verbindung der Formel (I) im Molverhältnis 1:2 bis 1:20 enthält.
10. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine olefinische Verbindung mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Rhodium und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 , R^2 , R^3 , m , n und R die voranstehende erläuterte Bedeutung haben, enthaltenden Katalysator mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Druck von 10 bis 500 bar und einer Temperatur von 90 bis 150°C umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine α -olefinische Verbindung einsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator entsprechend einer Menge von 2×10^{-6} bis 5×10^{-2} Mol Rhodium pro Mol olefinische Verbindung einsetzt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff erhaltene Reaktionsprodukt in einer ersten Destillationsstufe von den niedrigsiedenden Bestandteilen und in einer zweiten Destillationsstufe unter verschärften Destillationsbedingungen von höhersiedenden Dickölen befreit und das in der zweiten Destillationsstufe anfallende, den Katalysator enthaltende Sumpffprodukt in die Umsetzung der olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zurückführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 97/03169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J31/16 B01J31/22 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 0 719 753 A (HOECHST AG) 3 July 1996 see the whole document ---	
A	EP 0 602 463 A (HOECHST AG) 22 June 1994 see the whole document ---	
A	EP 0 375 573 A (EASTMAN KODAK CO) 27 June 1990 see the whole document -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1997

Date of mailing of the international search report

16.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dack, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0719753 A	03-07-96	DE 4447067 A AU 4070595 A CA 2165891 A CN 1132734 A FI 956233 A JP 8231459 A PL 312033 A US 5663451 A ZA 9510938 A	04-07-96 04-07-96 30-06-96 09-10-96 30-06-96 10-09-96 08-07-96 02-09-97 16-07-96
EP 0602463 A	22-06-94	DE 4242723 A AU 661257 B AU 5243793 A BR 9305009 A CA 2111032 A DE 59304480 D ES 2096187 T JP 2577187 B JP 6293692 A MX 9307867 A US 5367107 A	23-06-94 13-07-95 30-06-94 05-07-94 18-06-94 19-12-96 01-03-97 29-01-97 21-10-94 30-06-94 22-11-94
EP 0375573 A	27-06-90	US 4960949 A CA 2004707 A DE 68905452 T EP 0449966 A JP 4502463 T WO 9006810 A US 5004823 A	02-10-90 22-06-90 21-10-93 09-10-91 07-05-92 28-06-90 02-04-91

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B01J31/16 B01J31/22 C07C45/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B01J C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP 0 719 753 A (HOECHST AG) 3.Juli 1996 siehe das ganze Dokument ---	
A	EP 0 602 463 A (HOECHST AG) 22.Juni 1994 siehe das ganze Dokument ---	
A	EP 0 375 573 A (EASTMAN KODAK CO) 27.Juni 1990 siehe das ganze Dokument -----	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Oktober 1997		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16.10.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dack, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. des Aktenzeichens

PCT/EP 97/03169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0719753 A	03-07-96	DE 4447067 A	04-07-96
		AU 4070595 A	04-07-96
		CA 2165891 A	30-06-96
		CN 1132734 A	09-10-96
		FI 956233 A	30-06-96
		JP 8231459 A	10-09-96
		PL 312033 A	08-07-96
		US 5663451 A	02-09-97
		ZA 9510938 A	16-07-96
EP 0602463 A	22-06-94	DE 4242723 A	23-06-94
		AU 661257 B	13-07-95
		AU 5243793 A	30-06-94
		BR 9305009 A	05-07-94
		CA 2111032 A	18-06-94
		DE 59304480 D	19-12-96
		ES 2096187 T	01-03-97
		JP 2577187 B	29-01-97
		JP 6293692 A	21-10-94
		MX 9307867 A	30-06-94
		US 5367107 A	22-11-94
EP 0375573 A	27-06-90	US 4960949 A	02-10-90
		CA 2004707 A	22-06-90
		DE 68905452 T	21-10-93
		EP 0449966 A	09-10-91
		JP 4502463 T	07-05-92
		WO 9006810 A	28-06-90
		US 5004823 A	02-04-91

This Page Blank (uspto)